ÜBER DIE

ZERSETZUNG DES CAMPHERS

DURCH

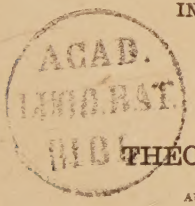
SCHMELZENDES CHLORZINK.

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN



VON

THÉODOR JILKE

AUS WEIDENAU,

(OESTERREICH. SCHLESIEN).

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIV.-BUCHDR. VON E. A. HUTH.

1867.

Aus Dankbarkeit

seinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Rudolph Fittig

gewidmet

vom Verfasser.

Betrachtet man die Zusammensetzung des gewöhnlichen Japancamphers, so scheint eine Spaltung desselben in Wasser und einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{14}$ leicht möglich zu sein. Die ersten Versuche in dieser Hinsicht wurden von Dumas angestellt. Er liess auf den Campher wasserfreie Phosphorsäure als wasserentziehendes Mittel einwirken und erhielt in der That einen Kohlenwasserstoff von obiger Zusammensetzung, den er Camphen nannte, und welcher später von Delalande [1]) näher studirt wurde.

Um dieselbe Zeit beschäftigten sich Gerhardt und Cahours [2]) mit der Untersuchung des Römisch-Kümmelöls, woraus sie das Cymol isolirten, dessen Identität mit dem Camphen sie auf Grund der übereinstimmenden physikalischen Eigenschaften aussprachen. Gerhardt [3]) bediente sich hierauf zur Darstellung des Cymols aus Campher des schmelzenden Chlorzinks, erwähnt aber nichts davon, dass er ausser diesem noch andere Zersetzungsproducte beobachtet hat.

Fittig [4]) machte bei Gelegenheit einer Arbeit mit Ferber über die Cymole des Camphers und des Römisch-Kümmelöls zuerst darauf aufmerksam, dass die Zersetzung des Camphers durch Chlorzink nicht so glatt ver-

---

1) Annal. 38, 392.
2) ibid. 38, 345.
3) Traité 3, 608.
4) Zeitschr. f. Chemie 1865. 289; 1867, 902.

laufe, wie man anfangs zu glauben versucht war, sondern dass unter Abscheidung von Kohle ausser Cymol sich noch andere flüssige Producte bilden, welche schon bei 50° zu sieden beginnen. Unter diesen Umständen war eine Reindarstellung des Camphens sehr erschwert, zumal wenn noch andere ebenso hoch siedende Kohlenwasserstoffe auftraten. Er richtete daher sein Augenmerk zunächst auf die niedrig siedenden Producte. Durch wiederholte fractionirte Destillation des zwischen 50° — 150° siedenden Gemisches brachte er es endlich dahin, dasselbe in drei Theile zu trennen. Die grösste Menge des ersten Theils ging bei 80° — 85° über; ein anderer hatte seinen Siedepunkt bei 108° — 112°, der dritte bei 138° — 143°.

Die Siedetemperatur des ersten Theils, sowie der Umstand, dass er mit rother, rauchender Salpetersäure behandelt eine Verbindung wie Nitrobenzol lieferte, die rein aber nicht erhalten werden konnte, sprechen für die Anwesenheit von Benzol. Der bei 108 — 112° übergehende Kohlenwasserstoff wurde durch Analyse als Toluol erkannt und gab bei der Oxydation mit Chromsäure Benzoesäure. Das bei 138 — 143° siedende Product wurde bei Behandlung mit dem nitrirenden Gemische in Trinitroxylol verwandelt und durch Chromsäure zu Terephtalsäure oxydirt.

Somit waren die drei ersten homologen Glieder der aromatischen Reihe nachgewiesen, und es blieben nur noch die hochsiedenden Körper zu untersuchen übrig, welche zu trennen und zu bestimmen ich mir zur Aufgabe machte. Dabei hatte ich auf des Cymol besondere Rücksicht zu nehmen, um es mit dem des Römisch-Kümmelöls zu vergleichen.

Zersetzung des Camphers.

In einer mit Thon beschlagenen, tubulirten Retorte wurde Chlorzink bis zum Schmelzen erhitzt, und allmählich mehrere Pfunde Campher in kleinen Stücken eingetragen. Bei der ersten Destillation ging unter Abscheidung von viel

Kohle eine grosse Menge von noch unzersetztem Campher über, der sich im flüssigen Destillate auflöste. Letzteres wurde unter Anwendung von frischem Chlorzink noch mehrere Male derselben Operation unterworfen, hierauf mit Chlorcalcium entwässert, mit Natrium einige Zeit erhitzt, um noch vorhandenen Campher damit zu einem festen, nicht flüchtigen Körper zu verbinden, und endlich alles, was unter 200° siedet, abdestillirt. Den zwischen 160° — 200° übergehenden Theil fing ich besonders auf uud suchte ihn durch dreiwöchentliche, fractionirte Destillation zu trennen. Die Vorlagen wurden zuletzt von zwei zu zwei Graden gewechselt. Trotzdem war an eine vollständige Scheidung nicht zu denken, da die Siedepunkte der einzelnen Kohlenwasserstoffe zu nahe bei einander zu liegen schienen. Ich musste sie daher aus ihren Derivaten bestimmen, welche durch häufiges Umkrystallisiren zu reinigen waren.

Im Folgenden werden die gefundenen Kohlenwasserstoffe einzeln abgehandelt.

I. Cumol.

Nach Kekule's [1]) Theorie gibt es nur drei der aromatischen Reihe angehörige isomere Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_9H_{12}, jenachdem im Benzolkerne ein oder mehrere Wasserstoffatome durch verschiedene Radicale der Fettreihe ersetzt werden, abgesehen von kleinen Verschiedenheiten, welche nur von der relativen Stellung der substituirenden Radicale unter einander bedingt werden können. Die drei Kohlenwasserstoffe sind folgende:

Trimethylbenzol, Methyläthylbenzol und Propylbenzol.

Pelletier und Walter [2]) haben zuerst einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_9H_{12} bei der Destillation des

---

[1]) Dessen Lehrbuch Bd. II.

[2]) Annalen 28, 295.

Harzes von *Pinus maritima* aus dem dabei gewonnenen Oele abgeschieden, den sie Retinyl nannten, und dessen Siedepunkt sie bei 150° beobachteten. Bei der Untersuchung des Steinkohlentheeröls fand Mansfield [1]) ausser Benzol und Toluol noch zwei Kohlenwasserstoffe, von denen der eine bei 140° — 145°, und der andere bei 170° — 175° sieden sollte. Den ersteren hielt er für Cumol, den letzteren für Cymol. Dieselben Kohlenwasserstoffe beobachtete Cahours [2]) im rohen Holzgeiste, nur bemerkte er weiter, dass der bei 164° — 168° übergehende Theil die Zusammensetzung des Cumols hatte, aber von dem bei 145 — 148° siedenden verschieden sei. Warren de la Rue und Hugo Müller [3]) wiesen es im Erdöle von Burmah nach. Fritsche isolirte es ebenfalls aus dem Steinkohlentheeröle und beobachtete seinen Siedpunkt bei 150°.

Erst in neuester Zeit wurde es von Kögler und Beilstein [4]) rein dargestellt und genauer studirt, nach denen es bei 165° — 166° siedet. Die weitere Untersuchung übernahm dann Schaper [5]), der über einige Substitutions- und Oxydationsproducte berichtete. Alle jetzt genannten Cumole sind identisch mit Trimethylbenzol, welches Fittig und Ernst [6]) synthetisch darstellten.

Ferner erhielten Gerhardt und Cahours [7]) bei der Destillation der Cuminsäure mit Aetzbaryt ein Cumol, dessen Oxydationsproducte Abel [8]) untersuchte, und wovon weitere Derivate vor Kurzem von Herrn Ed. Meusel [9]) dargestellt wurden. Dieses Cumol erweist sich als Propylbenzol.

---

[1]) Annalen, 69, 162.
[2]) Compt. rend. 30, 321.
[3]) Jahresbericht 1856, 606.
[4]) Ann. 137, 317.
[5]) Dessen Dissertation, 1867 Göttingen.
[6]) Zeitschr. f. Chemie 1865, 572.
[7]) Annalen 38, 88.
[8]) ibid. 63, 308.
[9]) Zeitschr. f. Chemie. 1867, 322.

Durch Synthese haben ferner Fittig und Glinzer [1]) das Methyläthylbenzol erhalten.

Es bleibt nur noch das Mesitylen und das aus Phoron dargestellte Cumol übrig, über deren Zusammenhang mit der aromatischen Reihe man bis jetzt noch nicht vollständig im Klären ist. Weil nun aber das Mesitylen [2]) ganz den Charakter der aromatischen Verbindungen zeigt, so glaubt Kekule gestüzt auf Fittigs ausführliche Arbeiten über diesen Körper es als Trimethylbenzol annehmen zu dürfen und schreibt die Verschiedenheit mit dem Cumol des Steinkohlentheeröls der verschiedenen relativen Stellung der Methyle unter einander zu. Nach den Oxydationsproducten zu urtheilen, wäre das Cumol [3]) aus Phoron mit Propylbenzol identisch. Meine Aufgabe ist jetzt, die Anwesenheit eines Cumols unter den Zersetzungsproducten des Camphers und dessen Constitution nachzuweisen.

Tribromcumol.

Bei der Bromirung des bei 173°—175° siedenden Theils hatte ich es eigentlich auf Bromsubstitute des Cymols abgesehen. Der Kohlenwasserstoff wurde mit drei Molecülen Brom behandelt, welches bei guter Abkühlung durch ein Haarröhrchen eingeleitet wurde, wobei sich starke Dämpfe von Bromwasserstoffsäure entwickelten. Nach beendigter Einwirkung wurde das überschüssige Brom und die Bromwasserstoffsäure durch Natronlauge weggenommen, und ich erhielt ein dickflüssiges Oel, welches ich in viel Alkohol auflöste, woraus sich beim Erkalten schöne, lange, farblose Nadeln abschieden, deren geringe Menge aber in gar keinem

---

[1]) Annal. 133, 49; 136, 312.

[2]) Hofmann: Annal. 71, 121; Cahours: ibid. 74, 107; Fittig: Zeitschrift f. Chem. 1865, 241 u. 545; 1867, 102; Annal. 141, 129; Kekule: Zeitschr. f. Chem. 1867, 214.

[3]) Gerhardt und Liès-Bodart: Annal. 72, 294; Liès-Bodart: ibid. 100, 354; Fittig: ibid. 112, 313.

Verhältnisse zum angewandten Kohlenwasserstoffe stand; denn aus der durch Abdampfen eingeengten, alkoholischen Lösung krystallisirte nichts mehr heraus, sondern es fielen nur Oeltropfen nieder. Die feste Verbindung wurde abgepresst, umkrystallisirt, und ihr Schmelzpunkt bestimmt, der bei 224°—225° liegt. Dabei zeigten sie eine äusserst schwierige Löslichkeit in heissem Alkohol und die Fähigkeit zu sublimiren.

Bei der Verbrennung gaben 0,1414 Grm. Substanz 0,1582 Kohlensäure und 0,0343 Wasser; 0,2077 Grm. gaben 0,3284 Bromsilber.

gefunden	berechnet
C = 30,51	30,25
H = 2,71	2,52
Br = 67,28	67,22
100,40	99,99

Die Substitution erfolgt nach der Gleichung:

$$C_9H_{12} + 3Br_2 = C_9H_9Br_3 + 3BrH.$$

Ich hatte es hier also nicht mit einem Bromcymol, sondern mit Tribromcumol zu thun, und es war somit der Beweis geliefert, dass sich unter den Zersetzungsproducten des Camphers auch ein Cumol befindet, welches in diesem Falle dem Cymol in spärlicher Menge beigemischt war. Es wurde hierauf ein bei 165°—167° siedender Theil bromirt, und eine grössere Ausbeute desselben Körpers erhalten.

Trinitrocumol.

Beim Nitriren des Cymols kam ich zu einer geringen Menge einer in Alkohol sehr schwer löslichen Verbindung, die bei 230° schmilzt, aus viel Alkohol in sehr dünnen, kurzen, weissen Nadeln krystallisirt und die Eigenschaft besitzt, in der Hitze zu sublimiren. Ich erhielt sie auf folgende Weise:

Der Kohlenwasserstoff wurde allmählich unter guter Abkühlung in ein Gemisch von einem Theile rother, rauchender Salpetersäure und zwei Theilen englischer Schwefel-

säure eingetragen und dann einige Zeit erwärmt. Beim Vermischen mit viel Wasser schied sich eine zähflüssige Masse aus.

Nach Behandlung derselben mit Sodalösung, um gebildete Säure hinwegzunehmen, löste ich sie in viel Alkohol auf. Beim Erkalten fiel ein weisses Pulver nieder, welches ich durch Umkrystallisiren in Nadeln erhielt, welche die oben erwähnten Eigenschaften besitzen. Zu einer Elementaranalyse reichte die kleine Menge nicht hin, um mir dadurch Gewissheit über die Zusammensetzung dieses Körpers zu verschaffen. Der bei weitem grösste Theil der erhaltenen Nitroproducte zeigte ganz andere Eigenschaften. Die bei der Bromirung gemachten Erfahrungen liessen mich in dem schwerlöslichen Körper ein Nitroproduct des Cumols ahnen, welches mit den Nitrosubstituten des Propyl- und des Methyläthylbenzols verglichen mit diesen nicht übereinstimmte, mit den Nitroderivaten des Trimethylbenzols aber nicht verglichen werden konnte, da sie mit Ausnahme des Mononitrocumols noch nicht dargestellt worden waren.

Herr Schaper, welcher sich zu gleicher Zeit im hiesigen Laboratorium mit Derivaten des Cumols aus Steinkohlentheeröl beschäftigte, überliess mir etwas von diesem Kohlenwasserstoffe, den ich auf oben erwähnte Weise theils bromirte, theils nitrirte, um dessen Substitutionsproducte mit den so eben abgehandelten zu vergleichen. Ich erhielt dasselbe Nitrosubstitut mit ganz denselben Eigenschaften. Es war charakterisirt durch Schwerlöslichkeit in heissem Alkohol, krystallisirte nach vielfachem Reinigen in sehr dünnen, kurzen, weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt ich bei 230° beobachtete. Diese Uebereinstimmung der Eigenschaften berechtigt mich, die beiden Nitrokörper als identisch zu betrachten. Die Analyse liess mich in ihnen Trinitrocumol erkennen.

0,2178 Grm. Substanz gaben 0,3404 Kohlensäure und 0,0753 Wasser.

	gefunden	berechnet
C	= 42,62	42,34
H	= 3,84	3,52
N	= —	16,48
O	= —	37,64
		99,99

Die beim Behandeln des Cumols mit drei Molekülen Brom erhaltene Verbindung stimmte durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt mit der früheren in ihren Eigenschaften auch überein. Sie war sehr schwer löslich in heissem Alkohol, leicht in Benzol, krystallisirte in langen Nadeln, die in der Hitze sublimirten und deren Schmelzpunkt ich nach nnd nach bei fortgesetzter Reinigung bei 198°, 211°, 220° und endlich bei 224° beobachtete.

Da bei der Behandlung des Cumols aus dem Campher mit einem Moleküle Brom die für das Cumol des Steinkohlentheeröls charakteristische Monobromverbindung nicht erhalten wurde, wahrscheinlich weil das Vorhandensein von noch flüssigem Bromcymol die Abscheidung von festen Krystallen verhindert, da ferner das Tribrom- und Trinitromesitylen ihre Schmelzpunkte auch bei 225° und 230° haben, so sollten weitere Versuche darüber Gewissheit ertheilen, ob das Cumol, welches die schöne, feste Tribromverbindung liefert, dasselbe ist, dessen schön krystallisirendes Monobromsubstitut schon früher dargestellt wurde, oder ob im Steinkohlentheeröle zwei isomere Cumole sich vorfinden, von denen das eine mit dem Mesitylen identisch ist. Herr Professor Fittig stellte mir dazu festes mit noch unangegriffenem Kohlenwasserstoffe vermengtes Monobromcumol zur Verfügung, welches ich durch Destillation und Krystallisation trennte und reinigte. Nach Behandlung desselben mit noch zwei Molekülen Brom kam ich zu derselben Verbindung, die ich vorher direct aus dem Kohlenwasserstoffe erhielt, und somit war an zwei isomere Cumole im Steinkohlentheeröle nicht mehr zu denken.

Wichtig ist es jedoch immer, dass das Tribrom- und Trinitromesitylen den entsprechenden Derivaten des Cumols aus

Steinkohlentheeröl in ihren Eigenschaften so ähnlich sind, abgesehen von der geringen Verschiedenheit in der Krystallform, welche die Tribromsubstitute beim Krystallisiren aus Benzol zeigen. Während das Tribromcumol sich daraus in derselben Form, wie aus Alkohol abscheidet, krystallisirt das Tribrommesitylen, in langen, dicken, wasserhellen Prismen.

Riche und Bérard [1]) führen in ihrer Arbeit über die bromhaltigen Derivate des Benzols und seiner Homologen eine Tribromverbindung des Cumols aus Steinkohlentheeröl an, dessen Eigenschaften sie nicht näher angeben.

So folgt denn aus den angeführten Beobachtungen mit Sicherheit, dass sich unter den Zersetzungsproducten des Camphers auch Trimethylbenzol vorfindet, welches mit dem Cumol des Steinkohlentheeröls identisch ist.

II. Cymol.

Es sind in der aromatischen Reihe fünf verschiedene, isomere Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ möglich. Diese sind:

Tetramethylbenzol	$= C_6H_2\ (CH_3)\ 4$
Dimethyläthylbenzol	$= C_6H_3\ (CH_3)\ 2\ (C_2H_5)$
Diäthylbenzol	$= C_6H_4\ (C_2H_5)\ 2$
Methylpropylbenzol	$= C_6H_4\ (CH_3)\ (C^3H_7)$
Butylbenzol	$= C_6H_5\ (C_4H_9)$

Das Tetramethylbenzol findet sich wahrscheinlich im Steinkohlentheeröle; die Isolirung desselben ist jedoch durch viele andere hochsiedende Producte bis jetzt unmöglich gewesen. Auch ist es, wie das Butylbenzol, noch nicht synthetisch dargestellt worden. Dimethyäthylbenzol wurde durch Synthese von Fittig und Ernst [2]), Diäthylbenzol von Fittig und König [3]) erhalten und studirt.

---

1) Annal. 135, 51.
2) Zeitschrift für Chemie 1865, 572.
3) Dessen Dissertat. 1867 Göttingen.

Methylpropylbenzol:

Gerhardt und Cahours [1]) schieden das Cymol aus Römisch-Kümmelöl ab, beobachteten die physikalischen Eigenschaften, stellten die Schwefelsäureverbindung dar und hielten es auf Grund der übereinstimmenden Merkmale für identisch mit dem Camphen, welches Delalande [2]) bei der Destillation des Camphers mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten und untersucht hatte. Gerhardt [3]) ersetzte die Phosphorsäure durch schmelzendes Chlorzink.

Noad [4]) beschäftigte sich mit den Oxydationsproducten des Cymols aus Römisch-Kümmelöl. Cannizaro [5]) zeigte uns die Unterschiede der so erhaltenen Toluylsäure von der aus Cyanbenzyl dargestellten Alphatoluylsäure. Kraut [6]) nitrirte das Cymol des Römisch-Kümmelöls. Barlow [7]) kam durch Reduction des Mononitrocymols zum Cymidin. Ingleichen wurde das Cymol im flüchtigen Oele von *Ptychotis ajowan,* im Samen des Wasserschierlings und im flüchtigen Thymianöle vorgefunden. Sieveking [8]) liess auf das Cymol des Römisch-Kümmelöls rauchende Schwefelsäure, Chlor und Brom einwirken und bekam ausser Cymolschwefelsäure noch Additionsproducte von Chlor und Brom. Vor nicht langer Zeit versuchten Fittig und Ferber [9]) die noch schwebende Frage zu entscheiden, ob denn das Cymol des Römisch-Kümmelös wirklich mit dem aus Campher erhaltenen identisch ist. Im guten Glauben, sie haben es nur mit einem Kohlenwasserstoffe zu thun, machten sie Beob-

---

1) Ann. 38, 101; 38, 346.
2) ibid. 38, 342.
3) Traité 3, 608.
4) Annal. 63, 281.
5) ibid. 124, 252.
6) ibid. 92, 70.
7) ibid. 98, 245.
8) ibid. 106, 257.
9) Zeitschr. f. Chemie 1865, 289.

achtungen, die gegen die Identität sprachen. Auf das Vorhandensein von andern Kohlenwasserstoffen unter den Zersetzungsproducten des Camphers schon vorher aufmerksam gemacht, nahm ich die Untersuchung nochmals auf. Dabei sah ich mich gezwungen, die Trennung und Reinigung der Derivate auf dem höchst mühsamen Wege der fractionirten Krystallisation zu erzielen. Zu gleicher Zeit stellte Meusel Versuche über Cymol des Römisch-Kümmelöls an. Die hierbei von uns beiden gemachten Beobachtungen setzen jetzt auser allen Zweifel, dass das letztgenannte Cymol auch unter den Zersetzungsproducten des Camphers vorkommt. Für die Versuche wurde der bei 173°—178° siedende Theil angewandt.

Zwei Cymolschwefelsäuren.

Der Kohlenwasserstoff wurde unter gelindem Erwärmen in einem Gemische von rauchender und englischer Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, das Filtrat durch Verdampfen eingeengt und zur Krystallisation über Schwefelsäure gestellt. Es schied sich zuerst ein in kaltem Wasser schwerlösliches Salz in kleinen Warzen aus. Es wurde gesammelt, über Schwefelsäure getrocknet und sein Wasser- und Bariumgehalt bestimmt. Nach weiterem Verdunsten bis auf ein sehr kleines Volumen krystallisirte eine andere, von der ersteren völlig verschiedene Verbindung heraus. Wurde ihre Lösung soweit eingedampft, bis sich an der Oberfläche eine Haut bildete, so erstarrte beim Erkalten die Masse zu einem krystallinischen Brei, durchsetzt von den schönsten, rhombischen Blättchen. Wie die Analysen auch zeigen, sind beide Salze ausser in ihrer Löslichkeit und Krystallform noch in ihrem Krystallwassergehalte und Verhalten bei höherer Temperatur verschieden.

1) 0,2252 Grm. des schwerlöslichen Barytsalzes verloren weder bei 100 noch bei 150° getrocknet etwas an

Gewicht, verkohlten schon bei 180° und gaben 0,0918 schwefelsauren Baryt.

2) 0,2249 Grm. lieferten 0,0935 schwefelsauren Baryt.

	gefunden		berechnet
	I	II	
Ba =	23,97	24,44	24,33 %

$(C_{10}H_{13}SO_3)_2$ Ba ist seine Formel.

Beim Neutralisiren mit kohlensaurem Bleioxyd erhielt ich ein schwerlösliches Bleisalz, welches dem äussern Aussehen nach der Bariumverbindung vollkommen ähnlich sah.

1) Vom leicht löslichen Barytsalze wogen 0.2370 Grm. nach dem Trocknen bei 180° 0,2130 und gaben 0,0879 schwefelsauren Baryt.

2) 0,2072 Grm. des bei 180° getrockneten Salzes lieferten 0,0856 schwefelsauren Baryt.

	gefunden		berechnet
	I	II	
Ba =	24,26	24,28	24,33 %

Die Formel des Salzes ist: $(C_{10}H_{13}SO_3)_2$ Ba + $3H_2O$.

Bei einer nochmaligen Darstellung neutralisirte ich mit käuflichem, kohlensauerm Baryte, erhielt aber nicht das eben angeführte Salz, sondern eine erst bei Syrupdicke krystallinisch erstarrende Masse, die bald ein amorphes Aussehen annahm. Dieses sowie der Umstand, dass ich bei Bestimmung des Bariumgehaltes beim Ausfällen mit freier Schwefelsäure kaum eine geringe Trübung wahrnahm, veranlasste mich zu einer genauern qualitativen Untersuchung, wobei sich herausstellte, dass ich es hier mit dem Kalksalze zu thun hatte. Der kohlensaure Baryt war kalkhaltig gewesen; es hatten sich anfangs das Kalk- und Barytsalz der Cymolschwefelsäure gebildet, worauf dann weiter die Umsetzung des letzteren mit dem in Lösung befindlichen Gypse erfolgte.

Zur vollständigen Befreiung von Baryt wurde das Salz gelöst, mit Schwefelsäure versetzt, filtrirt, das Filtrat mit Kalkspathpulver neutralisirt, zur Trockne verdampft, mit

Alkohol ausgezogen und dieser wieder verdunstet, worauf ich den Rückstand aus Wasser umkrystallisirt in der früher angegebenen Form erhielt.

1) 0,4277 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes wogen nach dem Erhitzen auf 180° 0,3773 Grm. und lieferten 0,1159 schwefelsauren Kalk.

2) 0,5616 Grm. wogen nach dem Trocknen bei derselben Temperatur 0,4955 und gaben 0,1524 schwefelsauren Kalk.

	gefunden		berechnet
	I	II	
Ca =	9,03	9,04	8,58 %

Darnach lautet die Formel: $(C_{10}H_{13}SO_3)_2\ Ca + 3H_2O$.

Der geringe Mehrgehalt an Calcium dürfte von etwas Gyps herrühren.

Vergleiche ich nun das zuletzt behandelte Barytsalz mit dem von Gerhardt und Cahours, Sieveking und Meusel aus Cymol des Römisch-Kümmelöls dargestellten, ferner mit dem camphenschwefelsauren Baryte Delalande's, so stimmt es in Löslichkeit und Krystallform mit allen überein, und nur im Krystallwassergehalte zeigt sich eine geringe Verschiedenheit. Sieveking und Meusel fanden drei Moleküle, Delalande vier; ich beobachtete das Mittel. Weitere Wasserbestimmungen wurden mir beim Ausgehen der Substanz dadurch verleidet, dass ich bei der zweiten Darstellung statt der Barium- die Calciumverbindung erhielt, welche wie Sievekings Kalksalz auch drei Moleküle Krystallwasser enthält. Das zweite cymolschwefelsaure Barytsalz spricht für die Anwesenheit eines anderen isomeren Kohlenwasserstoffs.

Einwirkung von Brom.

Dieselbe ging sehr energisch von Statten, doch kam ich niemals zu einem festen Bromsubstitut des Cymols, ob ich in der Kälte oder Wärme, in kleiner oder grosser Menge das Brom einwirken liess. Ich erhielt immer ein dickflüs-

siges, unerquickliches Oel. Bei dieser Gelegenheit fand ich auch das Tribromcumol. Eine nähere Untersuchung des Oels unterblieb. Nach Ferber hat es, bei Behandlung mit überschüssigem Brom erhalten, die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}Br_4$.

Meusel hatte mit seinem Bromcymol aus Römisch-Kümmelöl ein gleiches Geschick. Mein höher siedender Kohlenwasserstoff lieferte feste Bromverbindungen, denen, nach gewissen Wahrnehmungen zu urtheilen, auch ein festes Bromcymol beigemengt ist. Vielleicht ist es ein Derivat des Cymols, welches bei Behandlung mit rauchender Schwefelsäure die oben beschriebene, schwerlösliche Bariumverbindung gibt. Wenn nun Riche und Bérard [1]) auch wirklich ein festes Dibromcymol unter den Händen gehabt haben, so haben sie darauf hin doch kein Recht zu behaupten, dass bei Zersetzung des Camphers nur ein Cymol resultirt, welches von dem des Römisch-Kümmelöls verschieden ist. Vielleicht war jenes Derivat auch ein Gemenge.

Nitroderivate.

Derselbe Kohlenwasserstoff wurde mit dem schon erwähnten nitrirenden Gemische in der Wärme behandelt, um das höchste Nitrosubstitut zu erhalten. Die Masse wurde alsdann in Wasser gegossen, gewaschen, mit Sodalösung von Säure befreit und die übrigbleibende, pflasterähnliche Substanz in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich ein krystallinisches Pulver aus, nach weiterem Einengen der Lösung fielen Oeltropfen nieder, welche nach einiger Zeit erstarrten.

Nach mehrmaligem Abpressen und Umkrystallisiren des zuerst ausgefallenen Theils erhielt ich dünne, perlmutterglänzende Blättchen, die bei 119° schmolzen und sich bei der Analyse als Trinitrocymol erwiesen.

---

[1]) Annal. 133, 51.

0,2986 Grm. Substanz gaben 0,4887 Grm. Kohlensäure und 0,1128 Wasser.

	gefunden	berechnet
C	= 44,63 %	44,60
H	= 4,19	4,08
N	= —	15,61
O^2	= —	35,68
		99,97.

Meusel erhielt unter denselben Umständen eine Trinitroverbindung, welche dieselbe Krystallform und denselben Schmelzpunkt zeigte.

Die zuletzt ausgefallene Masse wurde nach wiederholter Reinigung in Nadeln erhalten, die bei 69° ihren Schmelzpunkt hatten, deren Analyse mir aber keinen Aufschluss über die Zusammensetzung gab. Ich erhielt immer nur um einige Procente mehr Kohlenstoff, als die Formel von Trinitrocymol erheischt. Nach weiterer Reinigung zeigte die Analyse die Zusammensetzung von Dinitroxylol ziemlich annähernd an. Meusel machte an seinem Cymole ganz dieselbe Beobachtung, so dass wir der Vermuthung Raum gaben, es könnte Abspaltung des Kohlenstoffs eingetreten sein, wie Kekule [1]) in ähnlichen Fällen anzunehmen versucht ist. Doch bedarf diese Vermutung noch der Bestätigung durch Thatsachen. Dies gleiche Verhalten der beiden Kohlenwasserstoffe beim Nitriren erscheint mir sehr wichtig für die Entscheidung der Frage über die Identität der beiden Cymole aus Römisch-Kümmelöl und Campher. Bezeichnend ist es noch, dass sich überhaupt bei den Kohlenwasserstoffen mit langer Seitenkette die Nitrosubstitute sehr schwierig darstellen lassen.

Toluylsäure.

Noad [2]) beschäftigte sich zuerst mit der Oxydation des Cymols aus Römisch-Kümmelöl. Er liess verdünnte Sal-

1) Zeitschr. f. Chemie 1867, 225.
2) Annal. 63, 281.

petersäure darauf einwirken und erhielt nach vieler Mühe mit den jetzigen Reinigungsmethoden noch nicht vertraut wahrscheinlich eine Toluylsäure, der noch Spuren von gleichzeitig gebildeter Nitrotoluylsäure anhafteten. Den Schmelzpunkt derselben führt er nicht an. Später stellte Cannizaro [1]) dieselbe Säure aus demselben Kohlenwasserstoffe dar, um sie mit der Alphatoluylsäure zu vergleichen, welche Franz Möller und Adolph Strecker [2]) aus der Vulpinsäure bei Behandlung mit Barythydrat erhielten und für die eigentliche Homologe der Benzoesäure ansahen. Er zeigte, dass die Toluylsäure Noads der letzteren homolog sei, während die aus der Vulpinsäure erhaltene mit der von ihm aus Cyanbenzyl dargestellten volle Uebereinstimmung erkennen lässt.

Beilstein und Yssel de Schepper [3]) kamen bei der Oxydation des Xylols zu einer Toluylsäure, deren Schmelzpunkt sie bei 176° fanden. Synthetisch stellte sie Kekule [4]) aus Monobromtoluol, Natrium und Kohlensäure dar.

Die aus Königs [5]) synthetischem Methylpropylbenzol erhaltene ist mit dieser und mit Meusels identisch, welcher das Cymol des Kümmelöls oxydirte. Auch sie krystallisiren in Nadeln, lösen sich in heissem Wasser und schmelzen bei 176°, während Cannizaro den Schmelzpunkt bei 77—79° beobachtete. War mein Cymol mit den eben genannten identisch, so musste es dieselbe Säure geben.

Darstellung. Es wurde die gewöhnliche, rohe, concentrirte Salpetersäure angewandt, die ich mit dem zweifachen Volumen Wasser verdünnte. Der Kohlenwasserstoff wurde mit derselben in einem Kolben, verbunden mit einem aufwärts gerichteten Kühler zwei Tage lang erhitzt. Nach dieser Zeit war der Kohlenwasserstoff bis auf einige Tropfen ver-

---

1) Annal. 124, 252.
2) ibid. 113, 56.
3) Zeitschr. f. Chemie 1865, 212.
4) ibid. 1866, 116.
5) Dessen Dissertation 1867 Göttingen.

schwunden. Aus dem Kolben wurde die Säure nach Zusatz von Wasser mit den Dämpfen abdestillirt, um sie von der nicht flüchtigen Nitrosäure zu trennen. Das abdestillirte Wasser wurde zeitweilig immer wieder ersetzt. Ich neutralisirte hierauf das Destillat mit kohlensaurem Natron, dampfte bis auf ein kleines Volumen ein, fällte mit Salzsäure aus, behandelte dann mit dieser und Zinn den Niederschlag, um noch Spuren von Nitrosäure zu beseitigen, nahm ihn zur Reinigung nochmals mit Sodalösung auf und fällte wieder. Die flockig abgeschiedene Säure wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es schieden sich beim Erkalten kurze, weisse Nadeln aus.

Die so gewonnene Säure neutralisirte ich mit kohlensaurem Baryt, filtrirte, engte das Filtrat durch Verdampfen ein, und aus der Lösung krystallisirten nach einiger Zeit undeutliche, concentrisch gruppirte Nadeln. Ich bezweifelte die Reinheit des Salzes, goss die Mutterlauge ab, die mir eine schön krystallisirte Verbindung lieferte. Nach Bestimmung des Bariumgehalts führte ich das Barytsalz in die Kalkverbindung über und erhielt ein sehr leicht lösliches Salz, dem frühern in der Krystallform ähnlich. Von der daraus gefällten Säure bestimmte ich den Schmelzpunkt und führte die Elementaranalyse aus. Trotz aller Reinigungsmethoden konnte ich sie doch nicht vollkommen rein erhalten. Während die Säure anfangs bei 80° schmolz, brachte ich es mit vieler Mühe dahin, dass ich den Schmelzpunkt bei 120—130° beobachtete. Die Analysen stimmen alle für Toluylsäure. Bei andauernd fortgesetzter Reinigung einer grossen Menge von Säure liesse sich die Schmelztemperatur wohl bis auf 176° bringen. Die schwierige Reindarstellung hat in diesem Falle seinen Grund in dem unreinen Material, welches der Oxydation unterworfen wurde.

0,2939 Gramm des bei 140° getrockneten Barytsalzes gaben 0,1704 Grm. schwefelsauren Baryt.

	gefunden	berechnet
Ba =	34,09 %	33,66

Die Formel ist: $(C_8H_7O_2)_2\,Ba + 3H_2O$.

Was den Wassergehalt betrifft, so ist es beim längeren Stehen über Schwefelsäure sehr leicht möglich, dass durch Verwitterung etwas verloren gegangen ist, denn ich bekam etwas weniger als drei Moleküle, indem 0,3273 Grm. nach dem Trocknen 0,0334 Grm. an Gewicht verloren.

Das Kalksalz enthielt nach längerem Stehen kein Krystallwasser. 0,2310 Grm. desselben gaben 0,041 Grm. Aetzkalk.

gefunden	berechnet
$Ca = 12,66$	12,9 %

nach $(C_8H_7O_2)_2\ Ca$.

Bei der Verbrennung gaben 0,2112 Grm. Säure 0,5492 Kohlensäure und 0,1221 Wasser.

gefunden	berechnet
$C = 70,92$	70,62
$H = 6,4$	5,9
$O = —$	23,48
	100.

Die jetzt abgehandelte Säure wird somit als Toluylsäure bestätigt von der Zusammensetzung $C_8H_8O_2$. Die Oxydation ist somit in der Weise verlaufen, dass sich an der Propylkette zwei Kohlenstoffe abspalteten, unter Wasserstoffaustritt an das übriggebliebene zwei Sauerstoffe anlagerten, während die zweite, die Methylkette noch unangegriffen blieb. Bei stärker wirkenden, oxydirenden Agentien musste auch diese unter Austritt von Wasserstoff Sauerstoff aufnehmen, wobei eine zweibasische Säure resultirt, nämlich die Terephtalsäure. Diese hatte wirklich schon früher Herr Professor Fittig [1]) bei Einwirkung von Chromsäure erhalten.

Ein Rückblick auf die gewonnenen Thatsachen setzt wohl ausser allen Zweifel, dass es unter den Zersetzungsproducten des Camphers auch ein Cymol gibt, welches mit dem des Römisch-Kümmelöls identisch ist. Die cymolschwefelsauren Barytsalze stimmen mit einander überein,

[1]) Zeitschrift f. Chemie 1867, 102.

beide Kohlenwasserstoffe liefern Trinitroverbindungen, die in den Schmelzpunkten, in der Löslichkeit und Krystallform nicht die geringste Verschiedenheit zeigen, ihre Bromsubstitute sind flüssig, verdünnte Salpetersäure oxydirt sie zu Toluyl-, Chromsäure zu Terephtalsäure.

Wenn nun auch meine Toluylsäure in Bezug auf ihre Reinheit noch etwas zu wünschen übrig lässt, so gebe ich die Schwierigkeiten zu bedenken, die mir bei der unmöglichen Reindarstellung der Kohlenwasserstoffe entgegen traten.

III. Ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{11}H_{16}$.

Wenn ich in der aromatischen Reihe alle möglichen Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{11}H_{16}$ zusammenzustellen versuche, so bringe ich deren acht auf:

Amylbenzol,	Methylbutylbenzol
Dimethylpropylbenzol,	Aethylpropylbenzol
Trimethyläthylbenzol,	Diäthylmethylbenzol
Aethylpropylbenzol,	Pentamethylbenzol.

Von den eben erwähnten Kohlenwasserstoffen war bis jetzt nur das Amylbenzol bekannt, aus Monobrombenzol, Amylbromid und Natrium von Fittig und Tollens [1]) dargestellt. Es siedet nach ihnen bei 193°. Es ist aber gar nicht zu bezweifeln, dass manche von ihnen auch in den hochsiedenden Theilen vieler flüchtigen Oele, wie z. B. im Steinkohlentheeröle, vorkommen.

Wenn sie bis jetzt noch nicht aufgefunden wurden, so mag das seinen Grund einestheils in der grossen Schwierigkeit haben, diese hochsiedenden Producte, deren Siede-

---

[1]) Annal. 131, 313.

punkte oft sehr nahe bei einander liegen, durch fractionirte Destillation zu trennen, anderstheils vielleicht in dem Umstande, dass sie sich in so hoher Temperatur allmählich in einfachere Verbindungen zersetzen. Ich erhielt nun von dem bei 185°—188° siedenden Theile Derivate, welche für die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffs von der Formel $C_{11}H_{16}$ sprechen, und der mit grosser Wahrscheinlichkeit für Dimethylpropylbenzol zu halten ist. Sein Siedepunkt dürfte bei 188° liegen.

Tribromverbindung.

Drei Molecüle Brom wurden unter guter Abkühlung durch ein Haarröhrchen in den Kohlenwasserstoff eingeleitet. Die Einwirkung erfolgte sofort und verlief ganz regelmässig. Es entwickelte sich viel Bromwasserstoffsäuregas und der Kohlenwasserstoff wurde nach und nach fest. Nachdem das überschüssige Brom durch Natronlauge weggenommen war, wurde das feste Derivat abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, worin es sich sehr leicht in der Wärme auflöste. Ich erhielt lange weisse Nadeln, die bei 125° schmolzen.

Um mich zu überzeugen, ob das Brom sich nur im Kerne oder auch in einer Seitenkette befindet, behandelte ich einen Theil des Substituts einige Stunden lang in der Wärme mit alkoholischer Kalilösung. Sie wurde dann zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, angesäuert und nach Zusatz von Schwefelkohlenstoff mittelst Chlorwasser auf Brom geprüpft. Da ich nun auch nicht die geringste Spur davon entdecken konnte, so war der Beweiss geliefert, dass das Brom im Kerne sitzt. Die Analyse liess mich in ihr eine Tribromverbindung erkennen, die sich nach folgender Gleichung gebildet hatte:

$$C_{11}H_{16} + 3Br_2 = C_{11}H_{13}Br_3 + 3BrH.$$

Diese Bromverbindung wurde zu wiederholten Malen dargestellt und gereinigt, da ich durch andere Beobachtungen, wie ich später zeigen werde, versucht wurde, sie als

ein unreines Cymolderivat anzusehen, ich erhielt jedoch immer dasselbe Derivat mit demselben konstanten Schmelzpunkte.

1) 0,2884 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3585 Grm. Kohlensäure und 0,0874 Wasser; 0,3452 Grm. lieferten 0,5078 Bromsilber.

2) Von 0,2332 Grm. erhielt ich 0,2920 Kohlensäure und 0,0762 Wasser.

3) Von 0,2492 Grm. nahm der Kaliapparat 0,3163 Kohlensäure und das Chlorcalciumrohr 0,0795 Grm. Wasser auf.

	gefunden	berechnet
	I	
C =	33,87	34,28
H =	3,36	3,37
Br =	62,59	62,35
	99,82	100

	gefunden	
	II	III
C =	34,14	34,38
H =	3,6	3,54
Br =	—	—

Ich trennte endlich den leichtlöslichen Theil, dessen Schmelzpunkt jedoch nie konstant erhalten wurde, versuchte mich auch in andern Darstellungsweisen, indem ich überschüssiges Brom in der Kälte und Wärme einwirken liess, kam dabei aber nie zu einem Bromcymol. Wie nachstehende Analysen zeigen, waren die leicht löslichsten, niedrig schmelzenden Theile gewiss Gemenge von dem oben genannten Substitut und einem festen Tribromcymol.

1) 0,2108 Grm. gaben 0,2588 Kohlensäure und 0,0643 Wasser.

2) 0,2545 Grm. gaben 0,3136 Kohlensäure und 0,0748 Wasser.

gefunden	berechnet
I	nach $C_{10}H_{11}Br_3$
C = 33,48	32,34
H = 3,5	2,97
II	nach $C_{11}H_{13}Br_3$
C = 33,6	34,28
H = 3,26	3,37

Tetrabromsubstitut.

Bei einem Versuche setzte ich ohne abzukühlen Brom tropfenweise zum Kohlenwasserstoffe, unterbrach aber, bevor ich noch eine genügende Menge eingetragen hatte. Ich erhielt eine flüssige Bromverbindung, aus der sich nach und nach eine feste Substanz in geringer Menge ausschied, deren Schmelzpunkt ich nach dem Umkrystallisiren bei 198° beobachtete. Sie ist sublimirbar, etwas schwerer löslich, als die Tribromverbindung, zeigt aber dieselbe Krystallform. Zu bemerken ist, dass ich sonst beim langsamen Ueberführen des Broms zum Kohlenwasserstoffe und bei guter Abkühlung nicht die Spur von diesem Körper bemerkte. Daraus ist wohl zu schliessen, dass in diesem Falle auch Brom in eine der Seitenketten getreten ist, was auch bei anderen Kohlenwasserstoffen in der Wärme beobachtet wurde.

0,1130 Grm. Substanz gaben 0,1847 Bromsilber.

gefunden	berechnet
Br = 69,52	68,96 %

Darnach ist dieser Körper das der Tribromverbindung entsprechende Tetrabromsubstitut von der Zusammensetzung $C_{11}H_{12}Br_4$.

Die kleine Menge dieser Substanz und ihre schwierige Trennung von der Tribromverbindung gestatteten mir nicht, die noch nötige Menge für eine Elementaranalyse rein zu erhalten.

0,0948 Grm. Substanz, die zwischen 170°—180° schmolz, gaben 0,1027 Kohlensäure und 0,0242 Grm. Wasser.

gefunden	berechnet
C = 29,55	28,45
H = 2,7	2,58
Br = —	68,96

Einwirkung des nitrirenden Gemisches von rother, rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure.

Der Kohlenwasserstoff wurde auf schon früher angegebene Weise nitrirt. Ich erhielt eine feste Verbindung, die ich jedoch nicht ordentlich krystallisirt erhalten konnte. Ich bemerkte bald, dass es ein Gemenge war, woraus ich mit vieler Mühe einen Theil abschied, dessen Schmelzpunkt ich bei 84° fand, während ein anderer Theil denselben über 100° liegen hatte, und den zu reinigen und zu bestimmen ich ausser Stande war. Der bei 84° schmelzende Körper, welcher jedoch immer seine griesige Beschaffenheit beibehielt, hat nach der Analyse die Zusammensetzung des Trinitrocymols.

1) 0,3402 Grm. gaben 0,5543 Grm. Kohlensäure und 0,1281 Wasser.

2) 0,3173 Grm. gaben 0,5119 Grm. Kohlensäure und 0,1168 Wasser.

gefunden	berechnet
I	
C = 44,43	44,63
H = 4,18	4,08
NO_2 = —	51,29
	100,00

II

C = 43,99 %
H = 4,09

Beide Analysen sind von Substanzen verschiedener Darstellung gemacht worden.

Ob diese Nitroverbindung das Derivat eines beigemengten Cymols ist, ob sie ein Gemisch von mehreren Körpern repräsentirt, oder ob durch tiefgreifende Einwirkung der angewandten Agentien eine Abspaltung von Kohlenstoff stattgefunden hat, muss für jetzt noch unentschieden bleiben. Ich schenke der ersteren Möglichkeit mehr Glauben und halte den höher schmelzenden Theil für das Nitroderivat des Kohlenwasserstoffs $C_{11}H_{16}$. Bei einem Versuche, die Schwefelsäureverbindung darzustellen, erhielt ich auch das schon früher beschriebene cymolschwefelsaure Barytsalz wieder, welches kein Krystallwasser enthält.

Xylylsäure.

Durch Oxydation des Benzols charakteristische Säuren zu erhalten ist bis jetzt noch nicht gelungen, welche Erscheinung die Theorie genügend erklärt, nach der wegen der dichten Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome im Kerne Säurebildung nur an den Wasserstoff vertretenden Alkoholradicalen der Fettsäurereihe möglich ist. Demnach haben wir zunächst in der aromatischen Reihe vier isomere einbasische Säuren von der Zusammensetzung $C_9H_{10}O_2$, wenn nicht noch die relative Stellung der Seitenglieder weitere Isomerieen bedingt, wie man dies beim Cumol des Steinkohlentheeröls und dem Mesitylen annehmen muss:

Phenylpropionsäure C_6H_5 ($C_3H_5O_2$)
Methylphenylessigsäure C_6H_4 (CH_3) ($C_2H_3O_2$)
Aethylphenylameisensäure C_6H_4 (C_2H_5) (CHO_2)
Dimethylphenylameisensäuse C_6H_3 (CH_3) 2(CHO_2).

Die erstgenannte wurde von Schmidt [1]), auch von Erlenmeyer und Alexejeff [2]) aus Zimmtsäure durch Addition von Wasserstoff dargestellt. Die Methylphenylessigsäure

---

[1]) Annal. 127, 319.
[2]) Zeitschr. f. Chem. 1862, 171; 1863, 307; 1864, 557.

erhielt Vollrath [1]) aus Cyantolyl beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung. König [2]) kam bei der Oxydation des Diäthylbenzols zur Aethylphenylameisensäure. Endlich sind die Mesitylensäure Fittig's [3]) und die Xylylsäure von Hirzel und Beilstein [4]) zwei verschiedene Dimethylphenylameisensäuren, von denen die letztere mit der von Kekule [5]) synthetisch dargestellten identisch zu sein scheint. Dass solche durch die verschiedene Stellung der Seitenketten bedingte Isomerieen stattfinden können, bestätigt auch eine aus meinem Kohlenwasserstoffe erhaltene Xylylsäure, die nach allen Beobachtungen eine Dimethylphenylameisensäure ist.

Darstellung. Ein bei 185°—188° siedender Theil wurde wie das Cymol mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Nachdem die erhaltene Säure mit Zinn und Salzsäure behandelt war, löste ich sie der Reinigung halber in kohlensaurem Natron auf, fällte sie wieder und krystallisirte sie aus Alkohol um. Sie ist darin leicht löslich und scheidet sich schliesslich in harten Warzen aus. Bei 155° liegt ihr Schmelzpunkt. In viel heissem Wasser ist sie löslich, und fällt daraus beim Erkalten als amorphes Pulver nieder.

Sie wurde dann mit kohlensaurem Baryte neutralisirt und so in die Bariumverbindung übergeführt, die sich in Wasser sehr leicht löst und in schönen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt. Nachdem der Barium- und Wassergehalt bestimmt war, wurde mit der wiedergewonnenen Säure das Kalksalz dargestellt, welches in der Krystallform der Bariumverbindung ähnlich ist, aber in einer Reinheit und Schönheit erhalten wurde, so dass man an der Homogenität nun nicht mehr zweifeln durfte. Nachdem mehrere Analysen ausgeführt waren, wurde die abgeschiedene Säure nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Ich er-

---

1) Dessen Dissertation 1866 Göttingen.
2) Dessen Dissertation 1867 Göttingen.
3) Zeitschr. f. Ch. 1865, 545.
4) ibid. 1866, 504.
5) ibid. 1866, 116.

hielt die früheren, harten, drusigen Warzen und beobachtete denselben Schmelzpunkt bei 155°. Mit einem Theile führte ich eine Elementaranalyse aus, der andere wurde zur Darstellung des Silbersalzes verwendet. Dieses löst sich schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser auf, sehr leicht in Ammoniak und Ammoniumsalzen. Beim Erkalten scheidet sichs aus der wässrigen Lösung in braungefärbten Wärzchen ab.

Analyse des Barytsalzes.

1) 0,2554 Grm. verloren bei 130°—140° 0,036 Grm. Wasser und gaben 0,1166 schwefelsauren Baryt.

2) 0,2936 Grm. lieferten als wasserfreie Verbindung 0,1552 Grm. schwefelsauren Baryt.

	gefunden		berechnet
	I	II	
Ba =	31,24	31,08	31,49

Darnach ist die Formel des Salzes: $(C_9H_9O_2)_2\,Ba + 4\,H_2O$.

Analyse des Kalksalzes.

1) 0,3718 Grm. wogen bei 130° getrocknet 0,3095 Grm. und gaben 0,0519 Aetzkalk.

2) 0,211 Grm. wogen nach dem Trocknen bei derselben Temperatur 0,1750 Grm. und gaben 0,0292 Aetzkalk.

	gefunden		berechnet
	I	II	
Ca =	11,97	11,91	11.83

Die Formel lautet: $(C_9H_9O_2)_2\,Ca + 4HO$.

Analyse des Silbersalzes.

1) 0,1587 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,0659 Grm. Silber.

2) 0,0993 Grm. gaben 0,0419 Silber.

	gefunden		berechnet
	I	II	
Ag =	41,52	42,12	42,02

Das Salz hat somit die Zusammensetzung: $C_9H_9AgO_2$.

Elementaranalyse.

0,1977 Grm. Säure gaben 0,5203 Grm. Kohlensäure und 0,1194 Wasser.

gefunden	berechnet
C = 71,77	72,00
H = 6,7	6,6
O = —	21,4
	100,0

Die erhaltenen Zahlen sprechen für die Formel $C_9H_{10}O_2$.

Diese Analysen zeigen nun ganz deutlich, dass ich es hier mit einer Säure zu thun habe, welche von allen oben genannten verschieden ist. Schon die Darstellungsweise schliesst die Identität mit der Phenylpropion- und Methylphenylessigsäure aus, da die Salpetersäure bei der Oxydation einer Seitenkette alle ihre Kohlenstoffatome bis auf eins abspaltet, welches an den Benzolkern durch eine Atomigkeit gebunden ist. König's Aethylphenylameisensäure hat eine andere Krystallform, einen andern Schmelzpunkt, der bei 110°—111° liegt; ebenso krystallisirt ihr Bariumsalz anders und enthält nur halb so viel Krystallwasser, als das der meinigen. Und wenn auch die Kalksalze grosse Uebereinstimmung zeigen, so sind ihre Silberverbindungen wiederum ganz verschieden.

Nicht minder unähnlich ist meine Säure mit den isomeren Dimethylphenylameisensäuren. Die neuerdings von Schaper [1]) näher studirte Xylylsäure, aus Cumol des Steinkohlentheeröls dargestellt, schmilzt bei 125° und ist gewiss mit Kekulé's synthetischer Säure identisch; die Mesitylensäure hat ihre Schmelztemperatur bei 166°.

Es bleibt also noch die Frage offen, ob meine Säure eine Aethylphenylameisensäure oder eine Dimethylbenzoesäure ist. Ist sie eine Verbindung der ersteren Art, so muss bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure Terephtalsäure resultiren, im andern Falle erhalten wir

---

[1]) Dessen Dissertation 1867 Göttingen.

eine Isolinsäure, vielleicht auch eine dreibasische. Die nun folgenden Versuche wurden zu dem Ende angestellt.

Einwirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Xylylsäure.

Da die Erfahrung gemacht worden ist, dass die Oxydation der Kohlenwasserstoffe, wenn sie direct mit dem oxydirenden Gemisch behandelt werden, wegen zu mangelhafter Berührung beider nur langsam vorschreitet und dass sich die allmählich gebildete Säure dann weiter zersetzt, so zog ich es vor, die Agentien auf Xylylsäure einwirken zu lassen, in der Hoffnung, der Process werde sich bei der Löslichkeit der Säure rasch vollenden und eine gute Ausbeute liefern.

Ich wurde jedoch in meiner Erwartung getäuscht. Bei einem Vorversuche färbte sich gleich nach einigem Erhitzen das oxydirende Gemisch grün und an der Oberfläche schied sich eine grüne Kruste aus. Nach anderthalbstündigem Erwärmen setzte ich Wasser zu, um etwa gebildete Essigsäure abzudestilliren. Im Destillate wurde letztere nachgewiesen. Bei einer Probe des Natronsalzes wurde sie durch Schwefelsäure frei gemacht und durch den Geruch erkannt. Eisenchlorid gab in der Hitze den charakteristischen Niederschlag.

Nach dem Erkalten wurde der im Kolben gebliebene Theil filtrirt, das Filtrat mit Aether geschüttelt, dieser abgehoben und verdunstet. Der Rückstand mit Sodalösung behandelt enthielt nichts von einer Säure; denn beim Ansäuern der concentrirten Lösung bemerkte ich auch nicht die Spur davon.

Jetzt wurde der dunkelgrüne Rückstand mit kohlensaurem Natron gekocht, wobei sich Chromoxydhydrat ausschied. Aus dem durch Verdampfen eingeengten, mit Salzsäure versetzten Filtrate fiel eine weisse, flockige Masse, welche ich für die mehrbasische Säure hielt. Ich stellte

das Barytsalz dar, nachdem ich mich zuvor von dessen Löslichkeit im Wasser überzeugt hatte und bestimmte darin den Bariumgehalt.

Daraus, sowie aus der Schmelzpunktbestimmung der abgeschiedenen Säure wurde ich gewahr, dass diese keine andere, als Xylylsäure sei. Beim Verdunsten der Mutterlauge blieb etwas von einem pulvrigen Salze einer Säure zurück, dessen Schmelzpunkt ich nicht bis zu 260° beobachten konnte. Aus diesem Versuche zog ich den Schluss, dass, sobald etwas Chromsäure zu Oxyd reducirt ist, dieses sich mit der Xylylsäure zu einer unlöslichen, selbst durch freie Schwefelsäure schwer zersetzbaren Verbindung vereinigt, wodurch die Oxydation sehr verlangsamt, ja fast ganz verhindert wird.

Beim Hauptversuche wurde daher zwölf Stunden erhitzt, dann unter zeitweiligem Ersatz von Wasser alles flüchtige überdestillirt, das Destillat mit Kalkspathpulver neutralisirt und der nach dem Verdunsten zurückbleibende Rückstand untersucht. Salzsäure fällte daraus einen flockigen Körper, den ich bei der Schmelzpunktbestimmung als die einbasische Säure erkannte. Sie hatte ihren Schmelzpunkt bei 154°.

Nach dem Trocknen bei 130° gaben 3,7067 Grm. 0,2299 Grm. Aetzkalk.

	gefunden	berechnet
Ca =	23,24 %	11,83

Es war also kein reiner xylylsaurer Kalk, sondern grösstentheils das essigsaure Salz, welches 25,3 % Calcium enthält. Die Xylylsäure rührt wahrscheinlich vom Chromoxydsalze her, welches bei dem langen Kochen von der Schwefelsäure in geringer Menge zersetzt wurde.

Der Kolbeninhalt wurde nach dem Erkalten filtrirt. Auf dem Filter bemerkte ich neben der grossen Menge des unlöslichen Chromsalzes ein weisses Pulver. Ich zog es mit Alkohol aus und erhielt nach dem Verdunsten derselben eine Säure, die sich in heissem Wasser löste und bei 260° noch nicht geschmolzen war. Mit kohlensaurem Baryte

neutralisirt gab sie ein überaus leicht lösliches Salz. Bei der kleinen Quantität, die mir zu Gebote stand, liess sich der Bariumgehalt nicht genau bestimmen, doch steht er dem des insolinsauren Baryts am nächsten.

0,0784 Grm. gaben 0,00495 Grm. schwefelsauren Baryt.

	gefunden	berechnet
Ba	= 40,2 %	43,5.

Die Eigenschaften der Säure und ihres Barytsalzes setzen die Verschiedenheit von der Terephtalsäure ausser allen Zweifel, sie stimmt vielmehr darin mit Hirzel's Insolinsäure überein.

Aus der unlöslichen Chromverbindung erhielt ich wiederum Xylylsäure, welche auch jetzt wieder einen konstanten Schmelzpunkt zeigte, der somit für den Charakter der Säure von grosser Wichtigkeit ist.

Nach den nunmehr gemachten Beobachtungen über den zuletzt abgehandelten Kohlenwasserstoff darf ich mir wohl auch ein Urtheil über seine Constitution erlauben.

Der Umstand, dass bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure sich an einer Seitenkette zwei Kohlenstoffatome abspalten, beweist, dass im Kerne ein Wasserstoffatom durch Propyl vertreten ist. Nicht minder wichtig ist, dass bei Einwirkung von Chromsäure und Schwefelsäure keine Terephtalsäure, sondern am wahrscheinlichsten Insolinsäure resultirt. Auf dieses hin ist dann die Xylylsäure eine Dimethylbenzoesäure, und der Kohlenwasserstoff ein Dimethylpropylbenzol.

So wirkt denn schmelzendes Chlorzink auf den Campher nicht bloss Wasser entziehend ein, wobei einzig und allein nur Cymol auftreten würde, sondern zersetzt ihn so, dass die erhaltenen Producte in auffallender Weise die aromatische Reihe Glied für Glied repräsentiren.